

DELPHION

035576/275



RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log On | Work Files | Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced Der

The Delphion Integrated ViewBuy Now: PDF | [More choices](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work](#)View: INPADOC | Jump to: [Top](#) Go to: [Derwent](#) Email

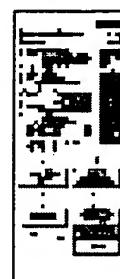
- DTWF015I: The execution of the system command failed at line 2992 with return code 512.

>Title: [JP2002038090A2: COMPOSITION FOR FILM FORMATION AND SILIC](#)

Derwent Title: Coat-forming compositions capable of short time calcination to give silica coats with excellent crack resistance and low moisture absorption useful for interlayer insulators for semiconductor devices ([Derwent Record](#))

Country: [JP Japan](#)

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection



Inventor: SHINODA TOMOTAKA;
SUGIURA MAKOTO;
SHIODA ATSUSHI;
YAMADA KINJI;

Assignee: [JSR CORP](#)
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 2002-02-06 / 2000-07-31

Application Number: [JP2000000231303](#)

IPC Code: [C09D 183/04; C08G 77/08; C09D 183/02; C09D 183/14;](#)

Priority Number: 2000-05-15 [JP200000142101](#)

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for silica film formation capable of sintering in a short time, and excellent in cracking resistance and moisture absorption property as an interlayer insulating material for a semiconductor element, etc., and a silica film.

SOLUTION: This composition for film formation contains a compound (A) prepared by hydrolyzing and condensating at least a compound selected from the group represented by general formulae RaSi(OR1)4-a....(1), Si(OR2)4....(2) and R3b(R4O)3-bSi-(R7)d-Si(OR5)3-cR6c....(3), in the presence of a metal chelating compound and/or an alkali catalyst, an alkali compound (B), and an organic solvent (C). In the formula, R is H, F, or a monovalent organic group, R1 to R6 are each a monovalent organic group, R7 is O, a phenylene group, or -(CH2)n-, a is an integer of 1-2, b and c are each a number of 0-2, d is a number of 0 or 1, and n is an integer of 1-6.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

Family: None

Other Abstract Info: CHEMABS 136(10)151971V [DERABS C2002-345627](#)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-38090

(P2002-38090A)

(43)公開日 平成14年2月6日(2002.2.6)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 D 183/04
C 0 8 G 77/08
C 0 9 D 183/02
183/14

識別記号

F I
C 0 9 D 183/04
C 0 8 G 77/08
C 0 9 D 183/02
183/14

マーク⁷(参考)
4 J 0 3 5
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 24 頁)

(21)出願番号 特願2000-231303(P2000-231303)
(22)出願日 平成12年7月31日(2000.7.31)
(31)優先権主張番号 特願2000-142101(P2000-142101)
(32)優先日 平成12年5月15日(2000.5.15)
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72)発明者 篠田 智隆
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 杉浦 誠
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 塩田 淳
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜形成用組成物およびシリカ系膜

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物およびシリカ系膜

【解決手段】 (A) それぞれ下記一般式(1)、(2)、(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物および或いはアルカリ触媒の存在下に、加水分解、縮合してなる化合物、(B) アルカリ化合物ならびに(C) 有機溶媒を含有する膜形成用組成物。

R_aSi(OR¹)_b ··· ··· ··· (1)

Si(OR²)_c ··· ··· ··· (2)

R³ · (R⁴O)_d Si - (R⁵)_e - Si(OR⁶)_f · · · (3)

(式中RはH、F、又は一価の有機基、R¹ ~ R⁶は一価の有機基、R'はO、フェニレン基又は-(CH₂)_n-、aは1~2の整数、b、cは0~2の数、dは0または1、nは1~6の整数を示す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物、



(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)



(式中、R³~R⁶は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、b~cは同一または異なり、0~2の整数、R⁷は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_n-で表される基(ここで、nは1~6の整数である)、dは0または1を示す。)の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物およびアルカリ触媒もしくはいすれか一方の存在下に、加水分解、縮合してなる加水分解縮合物、

(B) アルカリ化合物ならびに

(C) 有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 (B) 成分が有機アミンおよびその塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

R⁸O(CH₂CH₂CH₂O)_aR⁹

(R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH₂CO-から選ばれる1価の有機基を示し、eは1~2の整数を表す。)

【請求項6】 (A) 成分に対する(B)成分の使用割合が、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して(B)成分0.0001~5重量部であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項7】 請求項1記載の膜形成用組成物を硬化してなることを特徴とするシリカ系膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物およびシリカ系膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ(SiO₂)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるボリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率でかつ短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性

2

*基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物、およびSi(OR²)、
.....(2)

(式中、R²は1価の有機基を示す。)

(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物

.....(3)

*項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 有機アミンがアルキルアミン、環状アミン、含窒素オニウムからなる群から選ばれることを特徴とする請求項2記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 含窒素オニウムが(B-1)窒素含有化合物と(B-2)アニオン性基含有化合物およびハログン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成されるものであることを特徴とする請求項3記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 (C) 有機溶剤が、下記一般式(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

.....(4)

に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっていく。

【0003】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、短時間焼成、クラック耐性、低吸湿性膜特性のバラツキも大きいため、工業的生産には向きであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れた膜形成用組成物および該組成物から得られるシリカ系膜を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(A) (A-1) 下記一般式(1)で表される化合物
(以下「化合物(1)」という)、

R_aSi(OR¹)、
.....(1)

(式中、Rは水素原子、フッ素原子または1価の有機基、R¹は1価の有機基、aは1~2の整数を示す。)

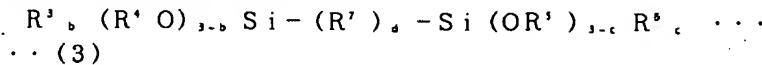
(A-2) 下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」という)および

Si(OR²)、
.....(2)

50

(式中、R¹ は1価の有機基を示す。)

(A-3) 下記一般式(3)で表される化合物(以下、*)



[式中、R¹～R⁶ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、b～cは同一または異なり、0～2の整数、R⁷ は酸素原子、フェニレン基または-(CH₂)_n で表される基(ここで、nは1～6の整数である)、dは0または1を示す。]の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を金属キレート化合物およびアルカリ触媒もしくはいづれか一方の存在下に、加水分解、縮合してなる加水分解縮合物。

(B) アルカリ化合物ならびに

(C) 有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

[0006]

【発明の実施の形態】本発明において、(A) 加水分解縮合物とは、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物の加水分解物、縮合物である。ここで、(A) 成分における加水分解では、上記(A) 成分を構成する化合物(1)～(3)に含まれるR¹O-基、R²O-基、R⁴O-基およびR⁵O-基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A) 成分における縮合とは、(A) 成分を構成する化合物(1)～(3)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成することであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

[0007] (A) 加水分解縮合物

(A) 加水分解縮合物は、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を触媒の存在下に、加水分解、縮合して得られる。

化合物(1)；上記一般式(1)において、RおよびR¹の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、Rは1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐してもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エ

*「化合物(3)」という)

チルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げができる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリ-isopropoxy-プロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-butyl-ブトキシシラン、トリ-tert-butyl-ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ-n-プロポキシシラン、フルオロトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、フルオロトリ-n-ブトキシシラン、フルオロトリ-isobutyl-ブトキシシラン、フルオロトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メ

チルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、メチルトリ-n-ブトキシシラン、メチルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、メチルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、エチルトリ-n-ブトキシシラン、エチルトリ-isobutyl-ブトキシシラン、エチルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ-n-プロポキシシラン、ビニルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、ビニルトリ-n-ブトキシシラン、ビニルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、ビニルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、n-ブロピルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブロピルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、n-ブロピルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、n-ブロピルトリフェノキシシラン、i-ブロピルトリメトキシシラン、i-ブロピルトリエトキシシラン、i-ブロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-ブロピルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、i-ブロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-ブロピルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、i-ブロピルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、i-ブロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、i-ブロピルトリメトキシシラン、i-ブロピルトリエトキシシラン、i-ブロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-ブロピルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、i-ブロピルトリ-n-ブトキシシラン、i-ブロピルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、i-ブロピルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、i-ブロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-isopropoxy-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-butyl-ブトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-butyl-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、

5

10

20

30

40

50

ラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-n-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチルージフェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチルージフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージフェノキシシラン、ジ-tert-ブチルージエトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-i so-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチルージフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルージエトキシシラン、ジフェニルージ-n-プロポキシシラン、ジフェニルージ-i so-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニルージ-sec-ブトキシシラン、ジフェニルージ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー-*n*-ブロボキシシラン、メチルトリー-*i*s-*o*-ブロボキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリー-*o*エトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

〔0012〕化合物(2)；上記一般式(2)において、R²で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-ブロボキシシラン、テトラ-i so-ブロボキシシラン、テトラ-n-ブトキシラン、テトラ-s ec-ブトキシラン、テトラ-ter t-ブトキシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

[0013] 化合物(3)；上記一般式(3)において

シロキサンなどを挙げることができる。
【0014】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

ルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

〔0016〕これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどと、好みの例として挙げることができる。

〔0.017〕さらに、一般式(3)において、R'が—(CH₂)_nで表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(ドリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブロボキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-ブロボキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-n-ブロボキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-i-ブロボキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブロボキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブロボキシシリル)メタン、1-(ジ-i-ブロボキシメチルシリル)-1-(トリ-i-ブロボキシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブロボキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブロボキシシリル)エ

タン、1-(ジ-i-プロボキシメチルシリル)-2-(トリ-i-プロボキシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-s e c-ブトキシシリル)エタン、1-(ジ-t-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジェトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロボキシメチルシリル)メタン、
10 ビス(ジ-i-プロボキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジェトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロボキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロボキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジ-s e c-ブトキシメチルシリル)エタン、
20 1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロボキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロボキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-
30 -ビス(トリ-n-プロボキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロボキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-プロボキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-i-プロボキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)ベンゼン、
40 1, 4-ビス(トリ-s e c-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。
【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジェトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、

ルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。本発明において、化合物(1)～(3)としては、1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0019】なお、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、化合物(1)～(3)1モル当たり0.5モルを越え150モル以下の水を用いることが好ましく、0.5モルを越え130モルの水を加えることが特に好ましい。

〔0020〕本発明の(A)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、触媒を用いることが特徴である。この際に用いることの出来る触媒としては、金属キレート化合物、アルカリ触媒が挙げられる。金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-sec-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ(アセチルアセトナート)チタン、ジエトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-sec-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、モノエトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-sec-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス(アセチルアセトナート)チタン、テトラキス(アセチルアセトナート)チタン、トリエトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ(エチルアセトアセテート)チタン、トリ-

ルコニウム、トリ-n-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-sec-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、トリ-t-ブトキシ・モノ(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジエトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-n-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-sec-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ-t-ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-i-ブロポキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-n-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-sec-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノ-t-ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブロビルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロビルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシリアルアミン、ベンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジブロビルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブロビルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシリアルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0021】アルカリ触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、ビリジン、ピロール、ビペラジン、ビロリジン、ビペリジン、ピコリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブロビルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロビルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシリアルアミン、ベンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジブロビルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブロビルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシリアルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを挙げができる。

ミン、トリブチルアミン、シクロヘキシリアルアミン、トリメチルイミジン、1-アミノ-3-メチルブタン、ジメチルグリシン、3-アミノ-3-メチルアミンなどを挙げることができ、より好ましくは有機アミンであり、アンモニア、アルキルアミンおよびテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドがシリカ系膜の基板への密着性の点から特に好ましい。これらのアルカリ触媒は1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0022】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(3)中のR¹O-基、R²O-基、R³O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～10モル、好ましくは0.00005～5モルである。触媒の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。

【0023】なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または(3)は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)中のR¹O-基、R²O-基、R³O-基およびR¹O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となつたものをいう。また、(A)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

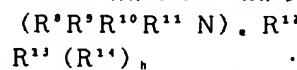
【0024】(B)成分

本発明に使用する(B)成分としてはのアルカリ化合物であり、好ましくは有機アミンおよびその塩である。有機アミンとしては、アルキルアミン、環状アミン化合物、含窒素オニウムなどが挙げられ、塩としては有機酸塩などを挙げることができる。

【0025】上記アルキルアミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロビルアミン、ブチルアミン、ベンチルアミン、ヘキシリアルアミン、ベンチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジブロビルアミン、N,N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブロビルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシリアルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどを挙げができる。

【0026】上記環状アミン化合物としては、例えばビリジン、ピラゾール、2-ピラゾリン、ベンゾピラゾー

ル、イミダゾール、メチルイミダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾピリダジン、キナゾリン、キナジン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、ピリミジン、ビペリジン、1-ブチルビペリジン、1, 2-ジメチルビペリジン、1-エチルビペリジン、1-メチルビペリジン、ビロリジン、1, 2-ジメチルビロリジン、メチルビロリジンを挙げることができる。アルキルアミン有機酸および環状アミン化合物有機酸の有機酸塩としては、上述のアルキルアミン、環状アミンと有機酸から得られる塩を挙げることができる。ここで、有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ベンタノン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香*



(式中、R⁹～R¹⁴は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1～10のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、R¹²はハロゲン原子、1～4価のアニオン性基を示し、eは1～4の整数を示し、R¹³は窒素原子を含有するg価の環状カチオン性基を示し、R¹⁴はハロゲン原子、f価のアニオン性基を示し、fは1～4の整数、gは1～fの整数を示し、g・h≤fである。)

上記において炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などを、アリール基としては、フェニル基、トリル基などを、アリールアルキル基としては、ベンジル基などを、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などを示す。1～4価のアニオン性基とは、1～4個のアニオン性基を有する化合物に由来する基であり、窒素原子を含有するg価の環状カチオン性基とは、g個の窒素原子を有する芳香族化合物、g個の窒素原子を有する複素環化合物、g個の窒素原子を有する脂肪族環化合物に由来する基である。

【0028】一般式(4)で表される化合物としては、例えば、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、フェノールアンモニウム、酢酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アルギン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、フタル酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、プロピオン酸ア

*酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸などを挙げができる。

【0027】本発明で使用することのできる窒素オニウム塩は、(B-1) 窒素含有化合物と(B-2) アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成される塩である。本発明において、アニオン性基としては、水酸基、硝酸基、カーボネート基、カルボキシル基、スルホニル基、ホスホニル基、カルボニル基およびフェノキシ基である。窒素オニウム塩としては、下記一般式(4)で表される化合物および一般式(5)で表される化合物を挙げができる。

..... (4)

(5)

ンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ベンタノン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、オクタン酸アンモニウム、ノナン酸アンモニウム、デカン酸アンモニウム、シウ酸アンモニウム、メチルマロン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、没食子酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、メリット酸アンモニウム、アラキドン酸アンモニウム、シキミ酸アンモニウム、2-エチルヘキサン酸アンモニウム、オレイン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、リノール酸アンモニウム、リノレイン酸アンモニウム、p-アミノ安息香酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、ベンゼンスルホン酸アンモニウム、モノクロロ酢酸アンモニウム、ジクロロ酢酸アンモニウム、トリクロロ酢酸アンモニウム、トリフルオロ酢酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、スルホン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、イタコン酸アンモニウム、メサコン酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム；水酸化メチルアンモニウム、塩化メチルアンモニウム、臭化メチルアンモニウム、沃化メチルアンモニウム、フッ化メチルアンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、硫酸水素メチルアンモニウム、リン酸メチルアンモニウム、炭酸メチルアンモニウム、フェノールメチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、アジピン酸メチルアンモニウム、アルギン酸メチルアンモニウム、安息香酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、クエン酸メチルアンモニウム、ギ酸メチルアンモニウム、炭酸水素メチルアンモニウム、フタル酸メチルアンモニウム、サリチル酸メチルアンモニウム、コハク酸メチルアンモニウム、マ

17

ルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、マロン酸ジメチルアンモニウム、スルホン酸ジメチルアンモニウム、フマル酸ジメチルアンモニウム、酒石酸ジメチルアンモニウム、イタコン酸ジメチルアンモニウム、メサコン酸ジメチルアンモニウム、シトラコン酸ジメチルアンモニウム、リンゴ酸ジメチルアンモニウム、グルタル酸ジメチルアンモニウム；水酸化トリメチルアンモニウム、塩化トリメチルアンモニウム、臭化トリメチルアンモニウム、沃化トリメチルアンモニウム、フッ化トリメチルアンモニウム、硝酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、硫酸水素トリメチルアンモニウム、リン酸トリメチルアンモニウム、炭酸トリメチルアンモニウム、フェノールトリメチルアンモニウム、酢酸トリメチルアンモニウム、アジピン酸トリメチルアンモニウム、アルギン酸トリメチルアンモニウム、安息香酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、クエン酸トリメチルアンモニウム、ギ酸トリメチルアンモニウム、炭酸水素トリメチルアンモニウム、フタル酸トリメチルアンモニウム、サリチル酸トリメチルアンモニウム、コハク酸トリメチルアンモニウム、マレイン酸トリメチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルアンモニウム、ブタン酸トリメチルアンモニウム、ベンタン酸トリメチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルアンモニウム、ノナン酸トリメチルアンモニウム、デカン酸トリメチルアンモニウム、シュウ酸トリメチルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルアンモニウム、セバシン酸トリメチルアンモニウム、没食子酸トリメチルアンモニウム、酪酸トリメチルアンモニウム、メリット酸トリメチルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルアンモニウム、シキミ酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルアンモニウム、オレイン酸トリメチルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルアンモニウム、リノール酸トリメチルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、マロン酸トリメチルアンモニウム、スルホン酸トリメチルアンモニウム、フマル酸トリメチルアンモニウム、酒石酸トリメチルアンモニウム、イタコン酸トリメチルアンモニウム、メサコン酸トリメチルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルアンモニウム

ム、リンゴ酸トリメチルアンモニウム、グルタル酸トリメチルアンモニウム；水酸化エチルアンモニウム、塩化エチルアンモニウム、臭化エチルアンモニウム、沃化エチルアンモニウム、フッ化エチルアンモニウム、硝酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、硫酸水素エチルアンモニウム、リン酸エチルアンモニウム、炭酸エチルアンモニウム、フェノールエチルアンモニウム、酢酸エチルアンモニウム、アジピン酸エチルアンモニウム、アルギン酸エチルアンモニウム、安息香酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、クエン酸エチルアンモニウム、ギ酸エチルアンモニウム、炭酸水素エチルアンモニウム、タル酸エチルアンモニウム、サリチル酸エチルアンモニウム、コハク酸エチルアンモニウム、マレイン酸エチルアンモニウム、プロピオン酸エチルアンモニウム、ブタン酸エチルアンモニウム、ベントン酸エチルアンモニウム、ヘキサン酸エチルアンモニウム、ヘプタン酸エチルアンモニウム、オクタン酸エチルアンモニウム、ノナン酸エチルアンモニウム、デカン酸エチルアンモニウム、シウ酸エチルアンモニウム、メチルマロン酸エチルアンモニウム、セバシン酸エチルアンモニウム、没食子酸エチルアンモニウム、酪酸エチルアンモニウム、メリット酸エチルアンモニウム、アラキドン酸エチルアンモニウム、シキミ酸エチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸エチルアンモニウム、オレイン酸エチルアンモニウム、ステアリン酸エチルアンモニウム、リノール酸エチルアンモニウム、リノレイン酸エチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸エチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸エチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸エチルアンモニウム、モノクロロ酢酸エチルアンモニウム、ジクロロ酢酸エチルアンモニウム、トリクロロ酢酸エチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸エチルアンモニウム、マロン酸エチルアンモニウム、スルホン酸エチルアンモニウム、フマル酸エチルアンモニウム、酒石酸エチルアンモニウム、イタコン酸エチルアンモニウム、メサコン酸エチルアンモニウム、シトラコン酸エチルアンモニウム、リンゴ酸エチルアンモニウム、グルタル酸エチルアンモニウム；水酸化ジエチルアンモニウム、塩化ジエチルアンモニウム、臭化ジエチルアンモニウム、沃化ジエチルアンモニウム、フッ化ジエチルアンモニウム、硝酸ジエチルアンモニウム、硫酸ジエチルアンモニウム、硫酸水素ジエチルアンモニウム、リン酸ジエチルアンモニウム、炭酸ジエチルアンモニウム、酢酸ジエチルアンモニウム、アルギン酸ジエチルアンモニウム、アジピン酸ジエチルアンモニウム、安息香酸ジエチルアンモニウム、硫酸ジエチルアンモニウム、クエン酸ジエチルアンモニウム、ギ酸ジエチルアンモニウム、炭酸水素ジエチルアンモニウム、タル酸ジエチルアンモニウム、サリチル酸ジエチルアンモニウム、コハク酸ジエチルアンモニウム、マレイン酸ジエチルアンモニウム、ブ

ロビオニ酸ジエチルアンモニウム、ブタン酸ジエチルアンモニウム、ベンタノン酸ジエチルアンモニウム、ヘキサン酸ジエチルアンモニウム、ヘプタン酸ジエチルアンモニウム、オクタン酸ジエチルアンモニウム、ノナン酸ジエチルアンモニウム、デカン酸ジエチルアンモニウム、シウ酸ジエチルアンモニウム、メチルマロン酸ジエチルアンモニウム、セバシン酸ジエチルアンモニウム、没食子酸ジエチルアンモニウム、酪酸ジエチルアンモニウム、メリット酸ジエチルアンモニウム、アラキドン酸ジエチルアンモニウム、シキミ酸ジエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジエチルアンモニウム、オレイン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、リノール酸ジエチルアンモニウム、リノレイン酸ジエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエチルアンモニウム、マロン酸ジエチルアンモニウム、スルホン酸ジエチルアンモニウム、フマル酸ジエチルアンモニウム、酒石酸ジエチルアンモニウム、イタコン酸ジエチルアンモニウム、メサコン酸ジエチルアンモニウム、シトラコン酸ジエチルアンモニウム、リンゴ酸ジエチルアンモニウム、グルタル酸ジエチルアンモニウム；水酸化トリエチルアンモニウム、塩化トリエチルアンモニウム、臭化トリエチルアンモニウム、沃化トリエチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、硝酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、硫酸水素トリエチルアンモニウム、リン酸トリエチルアンモニウム、炭酸トリエチルアンモニウム、フェノールトリエチルアンモニウム、酢酸トリエチルアンモニウム、アジピン酸トリエチルアンモニウム、アルギン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、クエン酸トリエチルアンモニウム、ギ酸トリエチルアンモニウム、炭酸水素トリエチルアンモニウム、フタル酸トリエチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルアンモニウム、コハク酸トリエチルアンモニウム、マレイン酸トリエチルアンモニウム、プロピオニ酸トリエチルアンモニウム、ブタン酸トリエチルアンモニウム、ベンタノン酸トリエチルアンモニウム、ヘキサン酸トリエチルアンモニウム、ヘプタン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ノナン酸トリエチルアンモニウム、デカン酸トリエチルアンモニウム、シウ酸トリエチルアンモニウム、メチルマロン酸トリエチルアンモニウム、セバシン酸トリエチルアンモニウム、アラキドン酸トリエチルアンモニウム、シキミ酸トリエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエチルアンモニウム、

ルオロ酢酸トリプロビルアンモニウム、マロン酸トリプロビルアンモニウム、スルホン酸トリプロビルアンモニウム、フマル酸トリプロビルアンモニウム、酒石酸トリプロビルアンモニウム、イタコン酸トリプロビルアンモニウム、メサコン酸トリプロビルアンモニウム、シトラコン酸トリプロビルアンモニウム、リンゴ酸トリプロビルアンモニウム、グルタル酸トリプロビルアンモニウム；水酸化トリプチルアンモニウム、塩化トリプチルアンモニウム、臭化トリプチルアンモニウム、沃化トリプチルアンモニウム、フッ化トリプチルアンモニウム、硝酸トリプチルアンモニウム、硫酸トリプチルアンモニウム、硫酸水素トリプチルアンモニウム、リン酸トリプチルアンモニウム、炭酸トリプチルアンモニウム、フェノールトリプチルアンモニウム、酢酸トリプチルアンモニウム、アジピン酸トリプチルアンモニウム、アルギン酸トリプチルアンモニウム、安息香酸トリプチルアンモニウム、硫酸トリプチルアンモニウム、クエン酸トリプチルアンモニウム、ギ酸トリプチルアンモニウム、炭酸水素トリプチルアンモニウム、フタル酸トリプチルアンモニウム、サリチル酸トリプチルアンモニウム、コハク酸トリプチルアンモニウム、マレイン酸トリプチルアンモニウム、プロピオン酸トリプチルアンモニウム、ブタン酸トリプチルアンモニウム、ベンタン酸トリプチルアンモニウム、ヘキサン酸トリプチルアンモニウム、ヘブタン酸トリプチルアンモニウム、オクタン酸トリプチルアンモニウム、ノナン酸トリプチルアンモニウム、デカン酸トリプチルアンモニウム、シウ酸トリプチルアンモニウム、メチルマロン酸トリプチルアンモニウム、セバシン酸トリプチルアンモニウム、没食子酸トリプチルアンモニウム、酪酸トリプチルアンモニウム、メリット酸トリプチルアンモニウム、アラキドン酸トリプチルアンモニウム、シキミ酸トリプチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリプチルアンモニウム、オレイン酸トリプチルアンモニウム、ステアリン酸トリプチルアンモニウム、リノール酸トリプチルアンモニウム、リノレイン酸トリプチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリプチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリプチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリプチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリプチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリプチルアンモニウム、マロン酸トリプチルアンモニウム、スルホン酸トリプチルアンモニウム、フマル酸トリプチルアンモニウム、酒石酸トリプチルアンモニウム、イタコン酸トリプチルアンモニウム、メサコン酸トリプチルアンモニウム、シトラコン酸トリプチルアンモニウム、リンゴ酸トリプチルアンモニウム、グルタル酸トリプチルアンモニウム；水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、沃化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム；

プロビルアンモニウム、ヘキサン酸テトラプロビルアンモニウム、ヘブタン酸テトラプロビルアンモニウム、オクタン酸テトラプロビルアンモニウム、ノナン酸テトラプロビルアンモニウム、デカン酸テトラプロビルアンモニウム、シユウ酸テトラプロビルアンモニウム、メチルマロン酸テトラプロビルアンモニウム、セバシン酸テトラプロビルアンモニウム、没食子酸テトラプロビルアンモニウム、酪酸テトラプロビルアンモニウム、メリット酸テトラプロビルアンモニウム、アラキドン酸テトラプロビルアンモニウム、シキミ酸テトラプロビルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラプロビルアンモニウム、オレイン酸テトラプロビルアンモニウム、ステアリン酸テトラプロビルアンモニウム、リノール酸テトラプロビルアンモニウム、リノレイン酸テトラプロビルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラプロビルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラプロビルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラプロビルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラプロビルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラプロビルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラプロビルアンモニウム、マロン酸テトラプロビルアンモニウム、スルホン酸テトラプロビルアンモニウム、フマル酸テトラプロビルアンモニウム、酒石酸テトラプロビルアンモニウム、イタコン酸テトラプロビルアンモニウム、メサコン酸テトラプロビルアンモニウム、シトラコン酸テトラプロビルアンモニウム、リンゴ酸テトラプロビルアンモニウム、グルタル酸テトラプロビルアンモニウム；水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、沃化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、リン酸テトラブチルアンモニウム、炭酸テトラブチルアンモニウム、フェノールテトラブチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウム、アジピン酸テトラブチルアンモニウム、アルギン酸テトラブチルアンモニウム、安息香酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、クエン酸テトラブチルアンモニウム、ギ酸テトラブチルアンモニウム、炭酸水素テトラブチルアンモニウム、タル酸テトラブチルアンモニウム、サリチル酸テトラブチルアンモニウム、コハク酸テトラブチルアンモニウム、マレイイン酸テトラブチルアンモニウム、プロピオン酸テトラブチルアンモニウム、ブタン酸テトラブチルアンモニウム、ベンタン酸テトラブチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ヘブタン酸テトラブチルアンモニウム、オクタン酸テトラブチルアンモニウム、ノナン酸テトラブチルアンモニウム、デカン酸テトラブチルアンモニウム、シユウ酸テトラブチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラブチルアンモニウム、セバシン酸テトラブチルアンモニウム

ム、没食子酸テラブチルアンモニウム、酪酸テラブチルアンモニウム、メリット酸テラブチルアンモニウム、アラキドン酸テラブチルアンモニウム、シキミ酸テラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テラブチルアンモニウム、オレイン酸テラブチルアンモニウム、ステアリン酸テラブチルアンモニウム、リノール酸テラブチルアンモニウム、リノレイン酸テラブチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テラブチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テラブチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テラブチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テラブチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テラブチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テラブチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テラブチルアンモニウム、マロン酸テラブチルアンモニウム、スルホン酸テラブチルアンモニウム、フマル酸テラブチルアンモニウム、酒石酸テラブチルアンモニウム、イタコン酸テラブチルアンモニウム、メサコン酸テラブチルアンモニウム、シトラコン酸テラブチルアンモニウム、リンゴ酸テラブチルアンモニウム、グルタル酸テラブチルアンモニウム；水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、沃化トリメチルベンジルアンモニウム、フッ化トリメチルベンジルアンモニウム、硝酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸水素トリメチルベンジルアンモニウム、リン酸トリメチルベンジルアンモニウム、炭酸トリメチルベンジルアンモニウム、フェノールトリメチルベンジルアンモニウム、酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、アジピン酸トリメチルベンジルアンモニウム、アルギン酸トリメチルベンジルアンモニウム、安息香酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、クエン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ギ酸トリメチルベンジルアンモニウム、炭酸水素トリメチルベンジルアンモニウム、フタル酸トリメチルベンジルアンモニウム、サリチル酸トリメチルベンジルアンモニウム、コハク酸トリメチルベンジルアンモニウム、マレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ブタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ベント酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘブタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オクタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ノナン酸トリメチルベンジルアンモニウム、デカン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シュウ酸トリメチルベンジルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、セバシン酸トリメチルベンジルアンモニウム、没食子酸トリメチルベンジルアンモニウム、酪酸トリメチルベンジルアンモニウム、メリット酸トリメチルベンジルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シキミ酸トリメチルベンジルアンモニウム、

酸トリメチルベンジルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リノール酸トリメチルベンジルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルベンジルアンモニウム、 α -アミノ安息香酸トリメチルベンジルアンモニウム、 α -トルエンスルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、マロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、スルホン酸トリメチルベンジルアンモニウム、フマル酸トリメチルベンジルアンモニウム、酒石酸トリメチルベンジルアンモニウム、イタコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、メサコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リンゴ酸トリメチルベンジルアンモニウム、グルタル酸トリメチルベンジルアンモニウム；

〔0029〕水酸化エタノールアンモニウム、塩化エタノールアンモニウム、臭化エタノールアンモニウム、沃化エタノールアンモニウム、フッ化エタノールアンモニウム、硝酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、硫酸水素エタノールアンモニウム、リン酸エタノールアンモニウム、炭酸エタノールアンモニウム、フェノールエタノールアンモニウム、酢酸エタノールアンモニウム、アジピン酸エタノールアンモニウム、アルギン酸エタノールアンモニウム、安息香酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、クエン酸エタノールアンモニウム、辛酸エタノールアンモニウム、炭酸水素エタノールアンモニウム、フタル酸エタノールアンモニウム、サリチル酸エタノールアンモニウム、コハク酸エタノールアンモニウム、マレイン酸エタノールアンモニウム、プロピオン酸エタノールアンモニウム、ブタン酸エタノールアンモニウム、ベンタン酸エタノールアンモニウム、ヘキサン酸エタノールアンモニウム、ヘプタン酸エタノールアンモニウム、オクタン酸エタノールアンモニウム、ノナン酸エタノールアンモニウム、デカン酸エタノールアンモニウム、シュウ酸エタノールアンモニウム、メチルマロン酸エタノールアンモニウム、セバシン酸エタノールアンモニウム、没食子酸エタノールアンモニウム、酪酸エタノールアンモニウム、メリット酸エタノールアンモニウム、アラキドン酸エタノールアンモニウム、シキミ酸エタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸エタノールアンモニウム、オレイン酸エタノールアンモニウム、ステアリン酸エタノールアンモニウム、リノール酸エタノールアンモニウム、リノレイン酸エタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸エタノールアンモニウム、p-トルエンスルホ

10

20

30

40

ン酸エタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸エタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸エタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸エタノールアンモニウム、マロン酸エタノールアンモニウム、スルホン酸エタノールアンモニウム、フマル酸エタノールアンモニウム、酒石酸エタノールアンモニウム、イタコン酸エタノールアンモニウム、メサコン酸エタノールアンモニウム、シトラコン酸エタノールアンモニウム、リンゴ酸エタノールアンモニウム、グルタル酸エタノールアンモニウム；水酸化ジエタノールアンモニウム、塩化ジエタノールアンモニウム、臭化ジエタノールアンモニウム、沃化ジエタノールアンモニウム、フッ化ジエタノールアンモニウム、硝酸ジエタノールアンモニウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、硫酸水素ジエタノールアンモニウム、リン酸ジエタノールアンモニウム、炭酸ジエタノールアンモニウム、フェノールジエタノールアンモニウム、酢酸ジエタノールアンモニウム、アジピン酸ジエタノールアンモニウム、アルギン酸ジエタノールアンモニウム、安息香酸ジエタノールアンモニウム、硫酸ジエタノールアンモニウム、クエン酸ジエタノールアンモニウム、ギ酸ジエタノールアンモニウム、炭酸水素ジエタノールアンモニウム、フタル酸ジエタノールアンモニウム、サリチル酸ジエタノールアンモニウム、コハク酸ジエタノールアンモニウム、マレイン酸ジエタノールアンモニウム、プロピオン酸ジエタノールアンモニウム、ブタン酸ジエタノールアンモニウム、ベンタノ酸ジエタノールアンモニウム、ヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、ヘプタン酸ジエタノールアンモニウム、オクタン酸ジエタノールアンモニウム、ノナン酸ジエタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモニウム、シュウ酸ジエタノールアンモニウム、メチルマロン酸ジエタノールアンモニウム、セバシン酸ジエタノールアンモニウム、没食子酸ジエタノールアンモニウム、酪酸ジエタノールアンモニウム、メリット酸ジエタノールアンモニウム、アラキドン酸ジエタノールアンモニウム、シキミ酸ジエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、オレイン酸ジエタノールアンモニウム、ステアリン酸ジエタノールアンモニウム、リノール酸ジエタノールアンモニウム、リノレイン酸ジエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエタノールアンモニウム、マロン酸ジエタノールアンモニウム、スルホン酸ジエタノールアンモニウム、フマル酸ジエタノールアンモニウム、酒石酸ジエタノールアンモニウム、イタコン酸ジエタノールアンモニウム、

ウム、メサコン酸ジエタノールアンモニウム、シトラコ
ン酸ジエタノールアンモニウム、リンゴ酸ジエタノール
アンモニウム、グルタル酸ジエタノールアンモニウム；
水酸化トリエタノールアンモニウム、塩化トリエタノ
ールアンモニウム、臭化トリエタノールアンモニウム、沃
化トリエタノールアンモニウム、フッ化トリエタノール
アンモニウム、硝酸トリエタノールアンモニウム、硫酸
トリエタノールアンモニウム、硫酸水素トリエタノール
アンモニウム、リン酸トリエタノールアンモニウム、炭
酸トリエタノールアンモニウム、フェノールトリエタ
ノールアンモニウム、酢酸トリエタノールアンモニウム、
アジピン酸トリエタノールアンモニウム、アルギン酸ト
リエタノールアンモニウム、安息香酸トリエタノールアン
モニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、クエン
酸トリエタノールアンモニウム、ギ酸トリエタノールアン
モニウム、炭酸水素トリエタノールアンモニウム、フ
タル酸トリエタノールアンモニウム、サリチル酸トリ
エタノールアンモニウム、コハク酸トリエタノールアン
モニウム、マレイン酸トリエタノールアンモニウム、ブ
ロピオン酸トリエタノールアンモニウム、ブタン酸トリエ
タノールアンモニウム、ベンタン酸トリエタノールアン
モニウム、ヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、ヘ
ブタン酸トリエタノールアンモニウム、オクタン酸トリ
エタノールアンモニウム、ノナン酸トリエタノールアン
モニウム、デカン酸トリエタノールアンモニウム、シ
ュウ酸トリエタノールアンモニウム、メチルマロン酸トリ
エタノールアンモニウム、セバシン酸トリエタノールアン
モニウム、没食子酸トリエタノールアンモニウム、酪
酸トリエタノールアンモニウム、メリット酸トリエタ
ノールアンモニウム、アラキドン酸トリエタノールアン
モニウム、シキミ酸トリエタノールアンモニウム、2-エ
チルヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、オレイン
酸トリエタノールアンモニウム、ステアリン酸トリエ
タノールアンモニウム、リノール酸トリエタノールアン
モニウム、リノレイン酸トリエタノールアンモニウム、p
-アミノ安息香酸トリエタノールアンモニウム、p-トル
エンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、ベンゼ
ンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、モノクロロ
酢酸トリエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエ
タノールアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエタノールアン
モニウム、トリフルオロ酢酸トリエタノールアンモ
ニウム、マロン酸トリエタノールアンモニウム、スルホ
ン酸トリエタノールアンモニウム、フマル酸トリエタ
ノールアンモニウム、酒石酸トリエタノールアンモニウ
ム、イタコン酸トリエタノールアンモニウム、メサコン
酸トリエタノールアンモニウム、シトラコン酸トリエ
タノールアンモニウム、リンゴ酸トリエタノールアンモ
ニウム、グルタル酸トリエタノールアンモニウム；一般式
(5)で表される化合物としては、水酸化ビリジニウム、
塩化ビリジニウム、臭化ビリジニウム、沃化ビリジ

ニウム、フッ化ビリジニウム、硝酸ビリジニウム、硫酸
ビリジニウム、硫酸水素ビリジニウム、リン酸ビリジニ
ウム、炭酸ビリジニウム、フェノールビリジニウム、酢
酸ビリジニウム、アジピン酸ビリジニウム、アルギン酸
ビリジニウム、安息香酸ビリジニウム、硫酸ビリジニウ
ム、クエン酸ビリジニウム、ギ酸ビリジニウム、炭酸水
素ビリジニウム、フタル酸ビリジニウム、サリチル酸ビ
リジニウム、コハク酸ビリジニウム、マレイン酸ビリジ
ニウム、プロピオン酸ビリジニウム、ブタン酸ビリジニ
ウム、ペントタン酸ビリジニウム、ヘキサン酸ビリジニウ
ム、ヘプタン酸ビリジニウム、オクタン酸ビリジニウ
ム、ノナン酸ビリジニウム、デカン酸ビリジニウム、シ
ュウ酸ビリジニウム、メチルマロン酸ビリジニウム、セ
バシン酸ビリジニウム、没食子酸ビリジニウム、酪酸ビ
リジニウム、メリット酸ビリジニウム、アラキドン酸ビ
リジニウム、シキミ酸ビリジニウム、2-エチルヘキサン
酸ビリジニウム、オレイン酸ビリジニウム、ステアリン
酸ビリジニウム、リノール酸ビリジニウム、リノレイン
酸ビリジニウム、p-アミノ安息香酸ビリジニウム、
p-トルエンスルホン酸ビリジニウム、ベンゼンスルホ
ン酸ビリジニウム、モノクロロ酢酸ビリジニウム、ジ
クロロ酢酸ビリジニウム、トリクロロ酢酸ビリジニウム、
トリフルオロ酢酸ビリジニウム、マロン酸ビリジニウ
ム、スルホン酸ビリジニウム、フマル酸ビリジニウム、
酒石酸ビリジニウム、イタコン酸ビリジニウム、メサコン
酸ビリジニウム、シトラコン酸ビリジニウム、リンゴ
酸ビリジニウム、グルタル酸ビリジニウム；水酸化キノ
リニウム、塩化キノリニウム、臭化キノリニウム、沃化
キノリニウム、フッ化キノリニウム、硝酸キノリニウ
ム、硫酸キノリニウム、硫酸水素キノリニウム、リン酸
キノリニウム、炭酸キノリニウム、フェノールキノリニ
ウム、酢酸キノリニウム、アジピン酸キノリニウム、アル
ギン酸キノリニウム、安息香酸キノリニウム、硫酸キ
ノリニウム、クエン酸キノリニウム、ギ酸キノリニウ
ム、炭酸水素キノリニウム、フタル酸キノリニウム、サ
リチル酸キノリニウム、コハク酸キノリニウム、マレ
イン酸キノリニウム、プロピオン酸キノリニウム、ブ
タン酸キノリニウム、ベンタン酸キノリニウム、ヘキサン
酸キノリニウム、ヘプタン酸キノリニウム、オクタン酸キ
ノリニウム、ノナン酸キノリニウム、デカン酸キノリニ
ウム、シュウ酸キノリニウム、メチルマロン酸キノリニ
ウム、セバシン酸キノリニウム、没食子酸キノリニウ
ム、酪酸キノリニウム、メリット酸キノリニウム、アラ
キドン酸キノリニウム、シキミ酸キノリニウム、2-エ
チルヘキサン酸キノリニウム、オレイン酸キノリニウ
ム、ステアリン酸キノリニウム、リノール酸キノリニウ
ム、リノレイン酸キノリニウム、p-アミノ安息香酸キ
ノリニウム、p-トルエンスルホン酸キノリニウム、ベ
ンゼンスルホン酸キノリニウム、モノクロロ酢酸キノリ
ニウム、ジクロロ酢酸キノリニウム、トリクロロ酢酸キ

ノリニウム、トリフルオロ酢酸キノリニウム、マロン酸キノリニウム、スルホン酸キノリニウム、フマル酸キノリニウム、酒石酸キノリニウム、イタコン酸キノリニウム、メサコン酸キノリニウム、シトラコン酸キノリニウム、リンゴ酸キノリニウム、グルタル酸キノリニウム；水酸化ビペラジニウム、塩化ビペラジニウム、臭化ビペラジニウム、沃化ビペラジニウム、フッ化ビペラジニウム、硝酸ビペラジニウム、硫酸ビペラジニウム、硫酸水素ビペラジニウム、リン酸ビペラジニウム、炭酸ビペラジニウム、フェノールビペラジニウム、酢酸ビペラジニウム、アジピン酸ビペラジニウム、アルギン酸ビペラジニウム、安息香酸ビペラジニウム、硫酸ビペラジニウム、クエン酸ビペラジニウム、ギ酸ビペラジニウム、炭酸水素ビペラジニウム、タル酸ビペラジニウム、サリチル酸ビペラジニウム、コハク酸ビペラジニウム、マレイン酸ビペラジニウム、プロピオン酸ビペラジニウム、ブタン酸ビペラジニウム、ベンタン酸ビペラジニウム、ヘキサン酸ビペラジニウム、ヘプタン酸ビペラジニウム、オクタン酸ビペラジニウム、ノナン酸ビペラジニウム、デカン酸ビペラジニウム、ショウ酸ビペラジニウム、メチルマロン酸ビペラジニウム、セバシン酸ビペラジニウム、没食子酸ビペラジニウム、酪酸ビペラジニウム、メリット酸ビペラジニウム、アラキドン酸ビペラジニウム、シキミ酸ビペラジニウム、2-エチルヘキサン酸ビペラジニウム、オレイン酸ビペラジニウム、ステアリン酸ビペラジニウム、リノール酸ビペラジニウム、リノレイン酸ビペラジニウム、p-アミノ安息香酸ビペラジニウム、p-トルエンスルホン酸ビペラジニウム、ベンゼンスルホン酸ビペラジニウム、モノクロロ酢酸ビペラジニウム、ジクロロ酢酸ビペラジニウム、トリクロロ酢酸ビペラジニウム、マロン酸ビペラジニウム、スルホン酸ビペラジニウム、フマル酸ビペラジニウム、酒石酸ビペラジニウム、イタコン酸ビペラジニウム、メサコン酸ビペラジニウム、シトラコン酸ビペラジニウム、リンゴ酸ビペラジニウム、グルタル酸ビペラジニウム；ジアザビシクロオクタン塩酸塩、ジアザビシクロオクタン臭酸塩、ジアザビシクロオクタン硝酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸水素塩、ジアザビシクロオクタン炭酸塩、ジアザビシクロオクタン炭酸水素塩、ジアザビシクロオクタン酢酸塩、ジアザビシクロオクタンマレイン酸塩、ジアザビシクロオクタンフタル酸塩、ジアザビシクロオクタンシュウ酸塩、ジアザビシクロオクタンイタコン酸塩、ジアザビシクロオクタンマロン酸塩、ジアザビシクロオクタンギ酸塩、ジアザビシクロオクタン酪酸塩、ジアザビシクロオクタンリンゴ酸塩、ジアザビシクロノナン塩酸塩、ジアザビシクロノナン臭酸塩、ジアザビシクロノナン硝酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸水素塩、ジアザビシクロノナン炭酸塩、ジアザビシクロノナン酢酸塩、ジアザビシクロノナンマレイン酸塩、ジアザビシクロノナンフタル酸塩、ジアザビシクロノナンシュウ酸塩、ジアザビシクロノナンイタコン酸塩、ジアザビシクロノナンマロン酸塩、ジアザビシクロノナンギ酸塩、ジアザビシクロノナン酪酸塩、ジアザビシクロノナンリソニン酸塩、ジアザビシクロウンデセン塩酸塩、ジアザビシクロウンデセン臭酸塩、ジアザビシクロウンデセン硝酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン酢酸塩、ジアザビシクロウンデセンマレイン酸塩、ジアザビシクロウンデセンフタル酸塩、ジアザビシクロウンデセンシュウ酸塩、ジアザビシクロウンデセンイタコン酸塩、ジアザビシクロウンデセンマロン酸塩、ジアザビシクロウンデセンギ酸塩、ジアザビシクロウンデセン酪酸塩、ジアザビシクロウンデセンリソニン酸塩などを挙げることができる。これらの中で、水酸化窒素オニウム塩化合物とカルボン酸窒素オニウム塩化合物を好ましい例として挙げることができ、水酸化アン

ニウム、ショウ酸ビペラジニウム、メチルマロン酸ビペラジニウム、セバシン酸ビペラジニウム、没食子酸ビペラジニウム、酪酸ビペラジニウム、メリット酸ビペラジニウム、アラキドン酸ビペラジニウム、シキミ酸ビペラジニウム、2-エチルヘキサン酸ビペラジニウム、オレイン酸ビペラジニウム、ステアリン酸ビペラジニウム、リノール酸ビペラジニウム、リノレイン酸ビペラジニウム、p-アミノ安息香酸ビペラジニウム、p-トルエンスルホン酸ビペラジニウム、ベンゼンスルホン酸ビペラジニウム、モノクロロ酢酸ビペラジニウム、ジクロロ酢酸ビペラジニウム、トリクロロ酢酸ビペラジニウム、マロン酸ビペラジニウム、スルホン酸ビペラジニウム、フマル酸ビペラジニウム、酒石酸ビペラジニウム、イタコン酸ビペラジニウム、メサコン酸ビペラジニウム、シトラコン酸ビペラジニウム、リンゴ酸ビペラジニウム、グルタル酸ビペラジニウム；ジアザビシクロオクタン塩酸塩、ジアザビシクロオクタン臭酸塩、ジアザビシクロオクタン硝酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸水素塩、ジアザビシクロオクタン炭酸塩、ジアザビシクロオクタン炭酸水素塩、ジアザビシクロオクタン酢酸塩、ジアザビシクロオクタンマレイン酸塩、ジアザビシクロオクタンフタル酸塩、ジアザビシクロオクタンシュウ酸塩、ジアザビシクロオクタンイタコン酸塩、ジアザビシクロオクタンマロン酸塩、ジアザビシクロオクタンギ酸塩、ジアザビシクロオクタン酪酸塩、ジアザビシクロオクタンリンゴ酸塩、ジアザビシクロノナン塩酸塩、ジアザビシクロノナン臭酸塩、ジアザビシクロノナン硝酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸水素塩、ジアザビシクロノナン炭酸塩、ジアザビシクロノナン酢酸塩、ジアザビシクロノナンマレイン酸塩、ジアザビシクロノナンフタル酸塩、ジアザビシクロノナンシュウ酸塩、ジアザビシクロノナンイタコン酸塩、ジアザビシクロノナンマロン酸塩、ジアザビシクロノナンギ酸塩、ジアザビシクロノナン酪酸塩、ジアザビシクロノナンリソニン酸塩、ジアザビシクロウンデセン塩酸塩、ジアザビシクロウンデセン臭酸塩、ジアザビシクロウンデセン硝酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン酢酸塩、ジアザビシクロウンデセンマレイン酸塩、ジアザビシクロウンデセンフタル酸塩、ジアザビシクロウンデセンシュウ酸塩、ジアザビシクロウンデセンイタコン酸塩、ジアザビシクロウンデセンマロン酸塩、ジアザビシクロウンデセンギ酸塩、ジアザビシクロウンデセン酪酸塩、ジアザビシクロウンデセンリソニン酸塩などを挙げることができる。これらの中で、水酸化窒素オニウム塩化合物とカルボン酸窒素オニウム塩化合物を好ましい例として挙げることができ、水酸化アン

モニウム化合物とカルボン酸アンモニウム塩化合物が特に好ましい。これらの(B)成分は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】膜形成用組成物中の(B)成分の使用量は、(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して0.0001~5重量部であり、より好ましくは0.0002~2重量部である。(B)成分の添加量が0.0001重量部未満であると塗膜のクラック耐性が不十分である場合があり、5重量部を越えると溶液の保存安定性が劣る場合がある。なお、本発明において(B)成分は化合物(1)~(3)の加水分解時の触媒として使用することも可能であるが、その場合(B)成分が(A)成分100重量部(完全加水分解縮合物換算)に対して0.0001~5重量部の範囲であれば、化合物(1)~(3)の加水分解、縮合後、新たに(B)成分を添加する必要はない。

【0031】(C)有機溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分と(B)成分を、通常、(C)有機溶媒に溶解または分散してなる。この(C)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロバノール、i-ブロバノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘブタノール、ヘブタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘブタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘブタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0032】エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2、4,2-メチルペンタンジオール-2、4、ヘキサンジオール-2、5、ヘブタンジオール-2、4,2-エチルヘキサンジオール-1、3、ジエチレングリコール、ジプロビレングリコール、トリエチレングリコール、トリブロビレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、

エーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ブロビレングリコールモノメチルエーテル、ブロビレングリコールモノエチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ブロビレングリコールモノブチルエーテル、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノエチルエーテル、ジブロビレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0033】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ブロビルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ベンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、2-ヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペニンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチョンなどのほか、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘブタンジオン、3,5-ヘブタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘブタンジオン、1,1,1,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘブタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0034】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン、N-ホルミルモルホリン、N-ホルミルビペリジン、N-ホルミルピロリジン、N-アセチルモルホリン、N-アセチルビペリジン、N-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらのアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0035】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、*γ*-ブチロラクトン、*γ*-バレロラクトン、酢酸n-ブロビル、酢酸*i*-ブロビル、酢酸n-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸sec-ブ

チル、酢酸n-ベンチル、酢酸sec-ベンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルベンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシリ、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシリ、酢酸メチルシクロヘキシリ、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸*



(R° および R' は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基または CH_2CO- から選ばれる1価の有機基を示し、eは1~2の整数を表す。)以上の中(C)有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0037】本発明においては、化合物(1)~(3)を加水分解、縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。具体的には、化合物(1)~(3)を溶解させた溶媒中に水または溶媒で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は溶媒中に予め添加しておいてよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてよい。この際の反応温度としては、通常、0~100°C、好ましくは15~90°Cである。

【0038】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにβ-ジケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

【0039】β-ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサンジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオンなどを挙げることができ、より好ましくはアセチルアセトン、2,4-ヘキサンジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオンである。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

*メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、タル酸ジメチル、タル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルビロール、N-エチルビロール、N-メチル-△3-ビロリン、N-メチルビペリジン、N-エチルビペリジン、N,N-ジメチルビペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ビペリドン、N-メチル-2-ビペリドン、N-メチル-2-ビロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチルテトラヒドロ-2(1H)-ビリミジノンなどを挙げることができる。

【0036】これらの有機溶剤の中で、特に下記一般式(4)で表される有機溶剤が特に好ましい。

.....(4)

【0040】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固体分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0041】ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサイド構造、ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造、ポリテトラメチレンオキサイド構造、ポリブチレンオキシド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンプロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂

肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

- (X) j - (Y) k -
- (X) j - (Y) k - (X) l -

(式中、Xは-CH₂CH₂O-で表される基を、Yは-CH₂CH(CH₃)O-で表される基を示し、jは1~90、kは10~99、lは0~90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0042】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0043】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロプロビル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロプロビル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロプロビル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロベンチル)エーテル、バーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロデカン、N-[3-(バーフルオロオクタンスルホニアミド)プロビル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、バーフルオロアルキ

ルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、バーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-バーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノバーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15((株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0044】シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることができる。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001~10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0045】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリエトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリエトキシリル-3, 6-ジアザノニルアセテー

40
シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリエトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリエトキシリル-3, 6-ジアザノニルアセテー

ト、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロビルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0046】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチリルバーオキサイド、 α 、 α' ビス(ネオデカノイルバーオキシ)ジイソブロビルベンゼン、クミルバーオキシネオデカノエート、ジ-nプロビルバーオキシジカーボネート、ジイソブロビルバーオキシジカーボネート、 α 、 α' 、 β -テトラメチルブチルバーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルバーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルバーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルバーオキシ)ジカーボネート、t-ヘキシルバーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルバーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルバーオキシ)ジカーボネート、t-ブチルバーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンジルバーオキサイド、t-ヘキシルバーオキシビバレート、t-ブチルバーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルバーオキサイド、オクタノイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、ステアロイルバーオキサイド、 α 、 α' 、 β -テトラメチルブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルバーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルバーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルバーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルバーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルバーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルバーオキシ)シクロデカン、t-ヘキシルバーオキシイソブロビルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシマレイン酸、t-ブチルバーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルバ

ーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルバーオキシイソブロビルモノカーボネート、t-ブチルバーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルバーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルバーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルバーオキシ)ブタン、t-ブチルバーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルバーオキシ)バレート、ジ-t-ブチルバーオキシイソフタレート、 α 、 α' ビス(t-ブチルバーオキシ)ジイソブロビルベンゼン、ジクミルバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジ-t-ブチルバーオキサイド、p-メンタンヒドロバーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3、ジイソブロビルベンゼンヒドロバーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルバーオキサイド、 α 、 α' 、 β -テトラメチルブチルヒドロバーオキサイド、クメンヒドロバーオキサイド、t-ヘキシルヒドロバーオキサイド、t-ブチルヒドロバーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0047】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-ブロベニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-ブロベニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フ

41

ルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0048】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適當な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(C)有機溶剤による希釈によって行われる。

【0049】本発明の組成物を、シリコンウェハ、SiO₂ウェハ、SiNウェハなどの基材に塗布する際は、スピンドルコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~2.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600°C程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、3.0~1.2、好ましくは3.0~1.8、さらに好ましくは3.0~2.0である。

【0050】このようにして得られる層間絶縁膜は、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッキングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0051】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載に

10

42

より本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0052】重量平均分子量(Mw)

下記条件によるゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分解化合物1gを、100ccのテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国ブレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウォーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム(モデル150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工(株)製のSHODEX A-80M(長さ50cm)

測定温度：40°C

流速：1cc/分

【0053】比誘電率

20 8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに420°Cの窒素雰囲気ホットプレートで15分基板を焼成した。得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレシジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0054】クラック耐性

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに420°Cの窒素雰囲気ホットプレートで15分基板を焼成した。この際の塗膜の膜厚は1.4μmとした。得られた塗膜の一部をナイフで傷を付け、純水中に48時間浸漬した。塗膜中のナイフの傷跡を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

○：クラックの伝播認められない。

×：クラックの伝播認められる

【0055】吸湿性

8インチシリコンウェハ上に、スピンドルコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で90°Cで3分間、窒素雰囲気200°Cで3分間基板を乾燥し、さらに420°Cの窒素雰囲気ホットプレートで15分基板を焼成した。次いで、焼成基板をクリーンルーム内で23°C、50%RHの雰囲気で2週間放置後、吸湿性をTDS装置(電子科学製、EMD-WA100S型)を用いて評価した。評価条件は、以下のとおりである。すなわち、1°C/sec.の昇温速度で室温から600°Cまで

加熱してTDSスペクトルを測定し、水のフラグメント($M/Z = 18$)の室温から 400°C までの面積を膜厚500nm換算で求める。その際、8インチシリコンウェハ上に形成したCVD法SiO₂膜の水のフラグメント($M/Z = 18$)の面積を同様にして求め、両者の面積比(組成物/CVD法SiO₂)で吸湿性を評価した。

○: 塗膜の吸湿性がCVD法SiO₂膜以下
×: 塗膜の吸湿性がCVD法SiO₂膜超える

【0056】合成例1

石英製セバラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシラン77.04gとテトラメトキシラン24.05gとテラキス(アセチルアセトナート)チタン0.48gを、プロピレンジコールモノエチルエーテル290gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を 60°C に安定させた。次に、イオン交換水84gを1時間かけて溶液に添加した。その後、 60°C で2時間反応させたのち、アセチルアセトン25gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。 50°C で反応液からメタノールと水を含む溶液を149gエバボレーションで除去し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、3,900であった。

【0057】合成例2

石英製セバラブルフラスコに、エタノール570g、イオン交換水160gと10%ジメチルアミン水溶液90g

* gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシラン13.6gとテトラエトキシラン20.9gの混合物を30分間かけて添加した。溶液を 65°C に保ったまま、2時間反応を行った。この溶液にプロピレンジコールモノプロビルエーテル3000gを加え、その後、 50°C のエバボレーターを用いて溶液を10%(完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮し、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の重量平均分子量は、993,000であった。

10 実施例1

合成例1で得られた反応液①100gにトリエタノールアミン0.002gを添加し十分攪拌した。この溶液を0.2μm孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピンドル法でシリコンウェハ上に塗布した。塗膜の比誘電率は2.67と低い値であり、塗膜を水浸漬してもクラックの伝播は認められなかった。また、塗膜の吸湿性を評価したところ、CVD法SiO₂膜以下の低吸湿性を示した。

20 実施例2~13

実施例1において、表1および表2に示す反応液と(B)成分を使用した以外は実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1および表2に併せて示す。

【0058】

【表1】

実施例	(A)成分	(B)成分	比誘電率	クラック耐性	吸湿性
1	反応液① 100g	トリエタノールアミン 0.002g	2.67	○	○
2	反応液① 100g	トリエタノールアミン-シウ酸塩 0.002g	2.63	○	○
3	反応液① 100g	ジアツヒシクロウソテンセン 0.001g	2.71	○	○
4	反応液① 100g	テラメタノニウムハイドロキサリド- マレイン酸塩 0.001g	2.62	○	○
5	反応液① 100g	ジアツヒシクロウデセン-酢酸塩 0.001g	2.63	○	○
6	反応液① 100g	水酸化トリアルミニウム 0.002g	2.83	○	○
7	反応液① 100g	ジアツヒシクロウデセン-マレイン酸 塩 0.002g	2.82	○	○
8	反応液① 100g	水酸化テラメタノニウム-シウ酸 塩 0.001g	2.81	○	○

実施例	(A)成分	(B)成分	比誘電率	クラック 耐性	吸湿性
9	反応液② 100g	ジアザビシクロウテーセン-酢酸 塩 0.001g	2.20	○	○
10	反応液② 100g	テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド 0.001g	2.21	○	○
11	反応液② 100g	テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド・マレイン酸塩 0.001g	2.19	○	○
12	反応液② 100g	酢酸テトラメチルアンモニウム塩 0.001g	2.18	○	○
13	反応液② 100g	ジアザビシクロノナノ-マレイン酸 0.001g	2.21	○	○

【0060】比較例1

合成例1で得られた反応液①のみを使用した以外は実施例1と同様にして塗膜の評価を行った。塗膜の比誘電率は3.10と高い値であり、塗膜を水浸漬したところクラックの伝播が認められた。また、塗膜の吸湿性を評価したところ、CVD法SiO₂膜を超える吸湿性を示した。

* 【0061】

【発明の効果】本発明によれば、アルコキシラン加水分解重合体にアルカリ化合物および／またはアルカリ化合物塩を添加することで、短時間焼成が可能であり、クラック耐性、低吸湿性に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

*

フロントページの続き

(72)発明者 山田 欣司
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J035 BA06 BA16 CA022 CA112
CA142 CA162 CA192 EA01
EB03 HA01 HA02 HA06 HB03
LA03 LB01
4J038 DL021 DL031 DL161 GA01
GA02 GA03 GA12 HA176
HA266 JA18 JA20 JA26
JA33 JA34 JA37 JA38 JA40
JA44 JA56 JB01 JB03 JB11
JB13 JB25 JB27 JB29 JB30
JB32 JC13 JC38 KA04 LA06
MA07 NA04 NA21 NA24 PA19
PB09 PB11 PC02 PC08